

PCT/JP 2004/003447

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

15.03.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 3月31日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-129589  
[ST. 10/C]: [JP 2003-129589]

REC'D 24 JUN 2004

WIPO

PCT

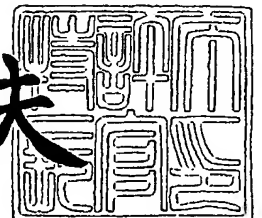
出 願 人  
Applicant(s): トレキオン株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-3037360

【書類名】 特許願

【整理番号】 H15-LB01

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明の名称】 高分子複合電解質及びそれを用いた電気化学デバイス

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県滋賀郡志賀町小野水明二丁目 2 4 番地の 7

    【氏名】 宇野 敬一

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県野洲郡野洲町野洲 1 3 6

    【氏名】 山本 勝信

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県大津市青山 5 丁目 2 番 1 号

    【氏名】 佐田 真紀子

【特許出願人】

    【識別番号】 597054253

    【住所又は居所】 滋賀県大津市青山 5 丁目 2 番 1 号

    【氏名又は名称】 トレキオン株式会社

    【代表者】 佐田 勉

    【電話番号】 077-549-8008

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 明細書****【発明の名称】** 高分子複合電解質及びそれを用いた電気化学デバイス**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 4 級アンモニウムカチオンとフッ素原子含有アニオンとから成る 4 級アンモニウム塩構造及び重合性官能基を含む単量体 (A), リチウムカチオンとフッ素原子含有アニオンとから成るリチウム塩 (B), 及び高分子化合物 (C) を含む組成物において,  $A/C = 10/90 \sim 90/10$  (重量比),  $B/A = 5/95 \sim 80/20$  (重量比) の範囲にある組成物を重合して得られることを特徴とする高分子複合電解質及びそれを用いた電気化学デバイス。

**【請求項 2】** 請求項 1 の高分子複合電解質を正極又は／及び負極又は／及び両極間に介在せしめたことを特徴とする電気化学デバイス。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は特定の 4 級アンモニウム塩構造を有する単量体, リチウム塩, 高分子化合物を含む組成物を重合して得られる高分子複合電解質及びそれを用いて得られるリチウム二次電池などの電気化学デバイスに関するものである。

**【0002】**

**【従来の技術】** 近年, 電子機器用電源, 電気自動車用電源などにおける, 高性能化, 小型化の流れが進んでおり, 高エネルギー密度化の要請からリチウム二次電池が注目されている。

**【0003】** 従来, リチウム二次電池において, 一般に正極にリチウムイオンを吸蔵・放出するリチウム金属酸化物が用いられ, 負極にリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料やリチウム金属, リチウム合金などが用いられ, 電解質として常温で液体の有機溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液が用いられている。電解液に用いられる有機溶媒としては, 例えばエチレンカーボネート, プロピレンカーボネートなどのカーボネート類, γ-ブチロラクトンなどのラクトン類, テトラヒドロフランなどのエーテル類が挙げられる。

**【0004】** しかしながら, 上記有機溶媒は揮発し易く, 引火性も高く, 過充電

、過放電、及び短絡などが起った際の安全性に問題があった。そこで有機溶媒の様な可燃性物質を主成分として含まない、安全性に優れたリチウム二次電池が提案されている。これらの提案は、電解質として4級アンモニウム有機物カチオンを有する常温熔融塩とリチウム塩を含有するもので、常温熔融塩が常温で液状でありながら、不揮発性且つ、難燃性又は不燃性であるため、安全性が優れている。

【0005】しかし、常温熔融塩は液体であり、リチウム二次電池の製造時における取扱い上の問題のほか、電池構成上も、シール構造や電極間の電気絶縁の確保などから、薄く、コンパクトでエネルギー密度の高い高性能電池を作るのが困難であるという問題があった。

【0006】これらの問題を解決するために、液状の熔融塩を高分子と複合させる提案もあるが、液状物を含むことから、力学的性質に劣り、取扱い上の問題も、電池構成上の問題も充分解決されていない。さらに、高分子電解質の提案もあるが、リチウム二次電池に要求される十分なイオン伝導度と力学的性質を両立させることは出来ていない。

【参考文献1】特開2002-110230

【参考文献2】特開平10-265674

【参考文献3】特開2000-3620

【0007】

【発明が解決しようとする課題】我々は、安全で、高いイオン伝導性を有し、しかも優れた力学的性質を有する高分子複合電解質を発明することによって、上記の問題点を解決しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明は、4級アンモニウムカチオンとフッ素原子含有アニオンとから成る4級アンモニウム塩構造及び重合性官能基を含む単量体(A)、リチウムカチオンとフッ素原子含有アニオンとから成るリチウム塩(B)、及び高分子化合物(C)を含む組成物において、 $A/C=10/90\sim90/10$  (重量比)、 $B/A=5/95\sim80/20$  (重量比)の範囲にある組成物を重合して得られることを特徴とする高分子

複合電解質を創製し、さらにそれを電極や電極間絶縁材として使用したりリチウム二次電池、キャパシタなどの電気化学デバイスを創製する。

【0009】以下に、本発明をさらに詳細に説明する。

4級アンモニウムカチオンとフッ素原子含有アニオンとから成る4級アンモニウム塩構造及び重合性官能基を含む単量体(A)の塩構造とは、脂肪族、脂環族、あるいは芳香族の4級アンモニウムカチオンとフッ素原子含有のアニオンから成る塩構造である。下記アンモニウムカチオン群から選ばれた少なくとも1つのアンモニウムカチオンと下記アニオン群から選ばれた少なくとも1つのアニオンから成る塩構造を挙げることが出来る。

【0010】(アンモニウムカチオン群) ピロリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、ベンズイミダゾリウムカチオン、インドリウムカチオン、カルバゾリウムカチオン、キノリニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、ピペラジニウムカチオン、アルキルアンモニウムカチオン(但し、炭素数1~30の炭化水素基、ヒドロキシアルキル、アルコキシアルキルで置換されているものを含む)

いずれも、Nおよび/又は環に炭素数1~10の炭化水素基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基が結合しているものを含む。

【0011】(アニオン群)  $\text{BF}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ,  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CO}_2$  (但しnは1~4の整数),  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$  (但しnは1~4の整数),  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_2-\text{N}-\text{COCF}_3$ ,  $\text{R}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$  (Rは脂肪族基),  $\text{ArSO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$  (Arは芳香族基)

【0012】上記のアンモニウムカチオンは、これら以外のアンモニウムカチオンに比し、耐熱性、耐還元性に優れ、電気化学窓が広くとれ、電池やキャパシターに用いるために好ましい。

【0013】上記のアニオン種は耐熱性、耐酸化性に優れ、電池やキャパシターに用いるために好ましい。

【0014】単量体(A)における重合性官能基としては、ビニル基、アクリル基、メタクリル基、アリル基などの炭素-炭素不飽和基、エポキシ基、オキセタ

ン基などの環状アルコキシド基やイソシアネート基、水酸基、カルボキシル基などを例示できる。

【0015】特に好ましいアンモニウムカチオン種としては、1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウムカチオン、4-ビニル-1-アルキルピリジニウムカチオン、1-アルキル-3-アリルイミダゾリウムカチオン、1-(4-ビニルベンジル)-3-アルキルイミダゾリウムカチオン、1-(ビニルオキシエチル)-3-アルキルイミダゾリウムカチオン、1-ビニルイミダゾリウムカチオン、1-アリルイミダゾリウムカチオン、N-アリルベンズイミダゾリウムカチオン、ジアリル-ジアルキルアンモニウムカチオンなどを挙げることが出来る。但し、アルキルは炭素数1~10のアルキル基である。

【0016】特に好ましいアニオン種としてはビス{(トリフルオロメチル)スルフォニル}アミドアニオン、2,2,2-トリフルオロ-N-(トリフルオロメチルスルフォニル)アセトアミドアニオン、ビス{(ペンタフルオロエチル)スルフォニル}アミドアニオン、ビス{(フルオロ)スルフォニル}アミドアニオン、テトラフルオロボレートアニオン、トリフルオロメタンスルフォネートアニオン、などを挙げることが出来る。

【0017】特に好ましい単量体(A)としては、1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウムビス{(トリフルオロメチル)スルフォニル}アミド(但し、アルキルはC1~C10)、1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウムテトラフルオロボレート(但し、アルキルはC1~C10)、4-ビニル-1-アルキルピリジニウムビス{(トリフルオロメチル)スルフォニル}アミド(但し、アルキルはC1~C10)、4-ビニル-1-アルキルピリジニウムテトラフルオロボレート(但し、アルキルはC1~C10)、1-(4-ビニルベンジル)-3-アルキルイミダゾリウムビス{(トリフルオロメチル)スルフォニル}アミド(但し、アルキルはC1~C10)、1-(4-ビニルベンジル)-3-アルキルイミダゾリウムテトラフルオロボレート(但し、アルキルはC1~C10)、1-グリシジル-3-アルキルイミダゾリウムビス{(トリフルオロメチル)スルフォニル}アミド(但し、アルキルはC1~C10)、1-グリシジル-3-アルキルイミダゾリウムテトラフルオロボレート(但し、アルキル

ルはC1～C10), N-ビニルカルバゾリウム テトラフルオロボレートなどを例示出来る。

【0018】本発明のリチウムカチオンとフッ素原子含有アニオンとからなるリチウム塩(B)としては下記の様な塩を挙げることが出来る。

$\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CO}_2\text{Li}$  (但しnは1～4の整数),  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3\text{Li}$  (但しnは1～4の整数),  $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ,  $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2-\text{N}-\text{COCF}_3)$ ,  $\text{Li}(\text{R}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3)$  (Rは脂肪族基),  $\text{Li}(\text{ArSO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3)$  (Arは芳香族基)

【0019】本発明の高分子化合物(C)として、耐酸化性、耐還元性、耐溶剤性、低吸水性、難燃性などの電気化学的／化学的安定性や耐熱性、耐寒性などの温度特性、更に力学的特性(強伸度、柔軟性)に優れ、且つ高分子成形加工性に優れたポリマーである。例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレンなどのビニル系ポリマー、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどのポリスルホン系ポリマー、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンなどのポリエーテルケトン系ポリマー、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミドなどのポリイミド系ポリマー(いずれも共重合ポリマーを含む)を挙げることが出来る。

好ましい高分子化合物はフッ素系ポリマーであり、特に好ましいのはポリフッ化ビニリデン及びその共重合ポリマー、その変性ポリマーである。これら高分子化合物は数平均分子量として2000～2000000、好ましくは3000～100000、特に好ましくは、5000～50000である。

【0020】4級アンモニウムカチオンとフッ素原子含有アニオンとから成る4級アンモニウム塩構造及び重合性官能基を含む単量体(A)、リチウムカチオンとフッ素原子含有アニオンとから成るリチウム塩(B)、及び高分子化合物(C)を含む組成物について説明する。本発明における組成物においては、単量体(A)、リチウム塩(B)、及び高分子化合物(C)の3成分が溶剤に溶解した均

一な混合物のみならず、色々の形態で存在することを許すものとする。即ち、高分子化合物 (C) が、既に成形物になっており、成形物に単量体 (A) やリチウム塩 (B) が含浸されている様な場合や繊維状の高分子が単量体 (A) やリチウム塩 (B) に分散している様な場合を包含するものとする。

【0021】高分子化合物 (C) の成形物とは、具体的には繊維編織物や不織布、多孔質フィルムやシート類、孔のないフィルムやシート類であり、厚さ  $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $10 \sim 50 \mu\text{m}$  の不織布や多孔質フィルムである。その不織布の透気度 (JIS-1096による) は  $5 \sim 40 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{sec}$ 、多孔質フィルムの孔径は  $0.05 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.05 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、気孔率は  $20\% \sim 80\%$ 、好ましくは  $35\% \sim 60\%$  である。これらのシート状樹脂成形物は既存の製法、設備で製造でき、又市販品を利用出来る。

【0022】単量体 (A) 及びリチウム塩 (B) 及び高分子化合物 (C) 及び、場合により更に溶剤を含む組成物を、熔融製膜、溶液キャスト法、溶液コーティング法などを適用してシート化、薄膜化した成形物を作ることにも出来る。

【0023】本発明において、4級アンモニウム塩構造及び重合性官能基を含む単量体 (A)、リチウム塩 (B)、及び高分子化合物 (C) を含む組成物において、(A) と (C) の重量比は、 $A/C = 10/90 \sim 90/10$  の範囲にある。 $A/C$  が、 $10/90$  より小さいと十分なイオン伝導度が得られず、又、 $90/10$  より大きいと、十分な力学的性質を発現するのが困難となり、いずれも不都合である。好ましくは、 $A/C$  が  $20/80 \sim 80/20$ 、特に好ましくは、 $A/C$  が、 $35/65 \sim 65/35$  である。

【0024】本発明において (B) と (A) の重量比は、 $5/95 \sim 80/20$  の範囲にある。この比が  $5/95$  より小さいと十分なイオン伝導度が得られず、又、 $80/20$  より大きいと力学的性質が悪くなり、いずれも不都合である。好ましくは、 $10/90 \sim 70/30$ 、特に好ましくは、 $15/85 \sim 50/50$  である。

【0025】本発明において、4級アンモニウム塩構造及び重合性官能基を含む単量体 (A)、リチウム塩 (B)、高分子化合物 (C) の組成物中で単量体 (A) を重合させる。得られる重合体は単独重合体、共重合体、高分子化合物 (C)



へのグラフト共重合体、ブロック共重合体、架橋重合体などであっても差し支えない。好ましい態様の 1 つは、単量体 (A) と反応する官能基を有する高分子 (C) を用いたグラフト架橋重合体の形成である。共重合する単量体は 2 種類以上の (A) を用いてもよいし、塩構造を含まない単量体や更には複数の重合性官能基を有する単量体であってもよい。

【0026】本重合反応は、単量体の重合性官能基の重合反応を促進する触媒や硬化剤を加え、通常 40℃～200℃に加熱して行なう。重合性官能基が炭素-炭素不飽和基である場合、重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、1, 1-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、キュメンハイドロパーオキシドなどのパーオキシド類、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) などのアゾビス化合物、過硫酸アンモニウムなどの無機系開始剤などを挙げる事が出来る。

重合開始剤の使用量は、通常重合性単量体の総重量に対して 0.1～10%, 好ましくは、1～5%である。

重合性官能基がエポキシ基である場合、硬化剤としてアミン類や酸無水物、カルボン酸、反応触媒としてアルキルイミダゾール誘導体を用いる事が出来る。

【0027】重合させるために電子線などの放射線を照射することも出来る。この場合、シート状樹脂成形物自体の架橋反応や単量体のシート状樹脂成形物へのグラフト反応も期待でき、好ましい態様である。照射はイオン性化合物の含浸前 (後重合法) でも、含浸後でも良く、照射量は 0.1～50 Mrad, 好ましくは 1～20 Mrad である。

【0028】単量体 (A) と共重合可能な重合性官能基を 2 個以上含む単量体、例えばジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトール テトラ (メタ) アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジアリル-ジメチルアンモニウム ビス- [(トリフルオロメチル) スルフォニル] アミド、ジアリル-ジメチルアン

モニウム テトラフルオロボレート, 2, 2-ビス(グリシジロキシフェニル)プロパン, などを(A)に対して0.5~10モル%併用しても差し支えない。

【0029】本発明の高分子複合電解質には添加剤として, 溶媒, 常温溶融塩(イオン性液体), 各種安定剤, 滑剤, 架橋剤などとして他の低分子~高分子有機化合物や無機化合物を含んでいてもよい。

【0030】4級アンモニウムカチオンとフッ素原子含有アニオンとから成るアンモニウム塩構造及び重合性官能基を含む単量体(A), リチウムカチオンとフッ素原子含有アニオンとから成るリチウム塩(B)及び高分子化合物(C)の混合物を重合させると, (A)の重合体の中に(B)が溶解した相と高分子化合物(C)の相が相分離した構造が形成されるものと考えられる。(A+B)相中をイオンが移動し, 高分子化合物(C)相が力学的性質や熱的性質を担う相として機能することによって優れたイオン伝導性と力学的性質を併せ持った高分子複合電解質が得られるのである。

【0031】本発明の高分子複合電解質はリチウム2次電池やキャパシタ, 色素増感型太陽電池などの電気化学デバイスの電解質として電極層や両極間のセパレータとして用いられる。

#### 【0032】

【発明の実施の形態】本発明について更に詳しく説明する。

以下に本発明について, 実施例を挙げて, 具体的に説明するが, 実施例によって本発明が限定されるものではない。

実施例中の測定は下記の方法によって行った。

イオン伝導度: 電極面積  $0.95\text{ cm}^2$  の白金電極間に試料を挟み, 室温, 65%RHで, 交流インピーダンス法(0.1V, 周波数1Hz~10MHz)により膜抵抗を測定し, イオン伝導率を算出した。

引張り強度: A&D社製, 引張り試験機テンシロンRT1350を用い, 23℃, 5cm/min. で測定した。

また実施例中で合成した化合物はIRスペクトル, NMRスペクトルで同定した。

【0033】(実施例1) 1-メチル-3-(4-ビニルベンジル)イミダゾリ

ウム ビス { (トリフルオロメチル) スルフォニル } アミド [MVB I · TFS I と略す] の合成例

1-メチルイミダゾール 37.0 gr (0.45 mol) を 200 ml の 1, 1, 1-トリクロロエタンに溶解し, 室温で攪拌しながら, p-クロルメチルスチレン 68.7 gr (0.45 mol) を 100 ml の 1, 1, 1-トリクロロエタンに溶解した溶液を 1 時間かけて滴下後, 更に 10 時間, 65℃で攪拌を続けて反応を行った。生成物を分離し, 各 100 ml の 1, 1, 1-トリクロロエタンで 2 回洗浄後, 65℃, 0.1 mm で 2 時間, 乾燥し, 淡黄色の固体 1-メチルー 3- (4-ビニルベンジル) イミダゾリウム クロライド [MVB I · Cl] 52.8 gr (50%) を得た。

次にカリウム ビス { (トリフルオロメチル) スルフォニル } アミド (KTFS I) 31.9 gr (0.1 mol) を 100 ml の水に 70℃で溶解し, 50℃で攪拌しながら, 上で得た MVB I · Cl 23.4 gr (0.1 mol) を 50 ml の水に溶解した溶液を 15 分で滴下・混合した。50℃で激しく攪拌しながら更に 2 時間, 複分解反応を行った後, 生成した油層を分離した。生成物を各 50 ml の水で 2 回洗浄した後, 60℃, 0.1 mmHg で 2 時間乾燥し, 1-メチルー 3- (4-ビニルベンジル) イミダゾリウム ビス { (トリフルオロメチル) スルフォニル } アミド [MVB I · TFS I と略す] 40.8 gr (収率 85%) を得た。

炭素-炭素二重結合を含有するポリフッ化ビニリデン変性ポリマー [DBF と略す] の合成例

アトフィナ [(株) 製ポリフッ化ビニリデン (Kynar 461) 15 gr と N-メチルピロリドン-2 [NMP] 85 gr を攪拌機付きの 300 ml 三口フラスコに入れ, 90℃で溶解した。同温度で攪拌しながらトリエチルアミン 2.37 gr を約 10 分で滴下・添加した。更に同温度で攪拌しながら 30 分間反応させた。冷却後, 300 ml の水に攪拌下で添加し, 再沈殿させた。沈殿したポリマーを各 500 ml の水で 2 回浸漬洗浄・濾過し, 60℃で 10 時間, 真空乾燥した。回収したポリマーは NMR スペクトル分析より, 約 8 モル% の二重結合が導入されていることが分かった。

【0034】（実施例2）実施例1で得られた、1-メチル-3-（4-ビニルベンジル）イミダゾリウム ビス {（トリフルオロメチル）スルフォニル} アミド [MVBI・TFSIと略す] 8.4 gr, 実施例1で得られたポリフッ化ビニリデン変性ポリマー [DBF] 10.0 gr, ベンゾイルパーオキサイド0.17 grをジメチルアセトアマイド80 grに溶解した溶液を調整した。この溶液にリチウム ビス {（トリフルオロメチル）スルフォニル} アミド [LiTFSIと略す] 4.0 grを溶解させ、電解質プリカーサー液を調整した。本溶液を100  $\mu$ mのポリエステルフィルム（東レ製 Tタイプ）上にコーティングし、熱風乾燥機で130℃、30分間加熱し、乾燥と同時に重合反応を行った。塗工膜をポリエステルフィルムから剥がし、膜厚25  $\mu$ mの透明なフィルムを得た。

このフィルムの電気伝導度は20℃で $2.1 \times 10^{-3}$  S/cm, 引張り強度は11 MPaであった。

【0035】（実施例3）実施例1と同様に、トリエチルアミンとp-クロルメチルスチレンから、トリエチルー（4-ビニルベンジル）アンモニウム クロライドを合成し、更にこれをKTFSIと反応させ、トリエチルー（4-ビニルベンジル）アンモニウム・ビス {（トリフルオロメチル）スルフォニル} アミド [TEVBA・TFSIと略す] を合成した。

次いで、上記で得たTEVBA・TFSI 7.0 gr, ポリフッ化ビニリデン樹脂（アトフィナ社製 Kynar 461）13.0 gr, ベンゾイルパーオキサイド0.14 gr, LiTFSI 7.0 grをジメチルアセトアマイド 80 grに溶解した電解質プリカーサー液を調整した。本溶液を3mmのガラス板上に塗布し、ガラス板と共に130℃で30分間加熱し、乾燥と重合反応を行った。塗膜をガラス板から剥がし、膜厚30  $\mu$ mのフィルムを得た。本フィルムの電気伝導度は $3.0 \times 10^{-4}$  S/cm, 引張り強度は6 MPaであった。

【0036】（実施例4）呉羽化学社製 ポリフッ化ビニリデン樹脂（#1700）50 gr及びポリエチレングリコール（分子量1000）50 grをジメチルアセトアマイド 450 grに溶解した溶液を作り、本溶液を厚さ3mmのガラス板上にコーティングした。ガラス板と共に熱風乾燥機に入れ、150℃で1

0 分間加熱・乾燥後、室温まで冷やし、次いで室温で大量の水の中に 30 分間浸漬し、ポリエチレングリコールを抽出除去した。新鮮な水に換え、更に 30 分間浸漬し、水洗後、100℃で 30 分間乾燥し、ポリフッ化ビニリデンの孔空きフィルムを得た。本フィルムは、厚さ 25  $\mu\text{m}$ 、空孔率 59%、平均孔径 5  $\mu\text{m}$  (走査型電子顕微鏡写真で評価) であった。

実施例 1 と同様にして、1-ビニルイミダゾールとエチルプロマイドより 1-ビニル-3-エチルイミダゾリウム プロマイド [EVI・Br と略す] を合成した。EVI・Br とカリウム ビス { (トリフルオロメチル) スルフォニル } アミド [KTFSI と略す] とから 1-ビニル-3-エチルイミダゾリウム ビス { (トリフルオロメチル) スルフォニル } アミド [EVI・TFSI と略す] を合成した。

次いで、本 EVI・TFSI 42 gr に LiTFSI 15 g、ベンゾイルパーオキサイド 0.8 gr を溶解した溶液を、上記で作製した孔空きフィルムに真空含浸した。含浸率は 57% であった。但し、含浸率% = { (含浸後の重量 - 含浸前の孔空きフィルムの重量) / 含浸後の重量 }  $\times 100$  より求めた。なお気孔率と含浸液の比重から計算した理論含浸率は 55% であった。

本含浸シートを 130℃で 30 分間加熱・重合させ、複合シートを作製した。

本複合シートの電気伝導度は  $6.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、引張り強度は 12 MPa であった。

【0037】 (実施例 5) 本発明の高分子複合電解質をリチウムポリマー電池に応用した例を示す。

高分子複合電解質プリカーサー液の調製：実施例 1 の合成例と同様にしてアリルプロマイドと 1-メチルイミダゾールより、1-アリル-3-メチルイミダゾリウム プロマイドを合成し、これをカリウム ビス { (トリフルオロメチル) スルフォニル } アミド [KTFSI と略す] と反応させ、1-アリル-3-メチルイミダゾリウム ビス { (トリフルオロメチル) スルフォニル } アミド [AMI・TFSI と略す] を合成した。同様にジアリルジメチルアンモニウム クロライドと KTFSI よりジアリルジメチルアンモニウム ビス { (トリフルオロメチル) スルフォニル } アミド [DAA・TFSI] を合成した。

上記AMI・TFSI 2.4 gr, DAA・TFSI 2.4 gr, LiTFSI 2.0 gr, ベンゾイルパーオキサイド 0.24 gr, ポリフッ化ビニリデン樹脂（アトフィナ社製カイナー#461）5.0 grをN-メチルピロリドン-2 95 grに溶解した。

リチウムポリマー電池の作製；

正極：正極活物質である $\text{LiCoO}_2$ と導電剤であるアセチレンブラックを上記高分子複合電解質プリカーサー溶液に混合した正極合剤液を作製し、集電体であるアルミニウム箔に塗布し、 $130^\circ\text{C}$ で10分間加熱し、乾燥させた後、正極合剤厚みが $90\text{ }\mu\text{m}$ になる様にプレスした。

負極：負極活物質である天然グラファイトと導電剤であるケッチェンブラックとを、上記高分子複合電解質プリカーサー溶液に混合した負極合剤液を集電体である銅箔に塗布し、 $130^\circ\text{C}$ で10分間加熱し、乾燥させた後、負極合剤厚みが $90\text{ }\mu\text{m}$ になる様にプレスした。

電極間電解質膜：上記高分子複合電解質プリカーサー液を $100\text{ }\mu\text{m}$ のポリエステルフィルム（東レ製 Tタイプ）にコーティングし、 $130^\circ\text{C}$ で30分間加熱し乾燥と同時に重合させ、膜厚 $30\text{ }\mu\text{m}$ の高分子複合電解質膜をポリエステルフィルム上に形成した。

前記の正極の塗工面に、上記複合電解質膜面を重ね、 $130^\circ\text{C}$ のロール間で積層後、ポリエステルフィルムを剥離し正極／電解質膜積層シートを作製した。この積層シートの電解質膜面に前記の負極の塗工面を重ね、同様に $130^\circ\text{C}$ のロール間で積層し、正極／電解質膜／負極積層体を作製した。この積層体を $150^\circ\text{C} \times 10\text{ kg/cm}^2$ で30分間、加熱圧着しながら重合させた。

本積層体を直径15 mmに打ち抜き、アルミニウム製の容器に入れ、同素材のパネと蓋を重ねプレスしてコイン型のセルを作製した。

次いで本コインセルを用い、 $20^\circ\text{C}$ で充放電サイクル試験を行った。

充放電サイクル試験条件：充電は電流1 mA、終止電圧4.0 Vで定電流充電とした。放電は電流1 mA、終止電圧2.5 Vで定電流放電とした。

電池設計容量との比率を放電容量（％）とし、充放電初期の放電容量は95％、20サイクル目においても85％の放電容量が保持された。

## 【0038】

【発明の効果】 4級アンモニウムカチオンとフッ素原子含有アニオンからなる4級アンモニウム塩構造と重合性官能基を含む単量体／フッ素原子含有リチウム塩／高分子化合物の組成物を重合させて得られる高分子複合電解質は優れた電気伝導性と力学的性質，加工性を併せ持つ固体高分子電解質を形成する。本電解質の特性を生かし，電解液やセパレータを使用することなくリチウム電池などに使用できるため，電池の安全性，小型化の要望に応えるリチウム電池を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】安全で、高いイオン伝導性を有し、しかも優れた力学的性質を有する高分子複合電解質及びそれを用いたリチウムポリマー電池やキャパシタなどの電気化学デバイスを提供することを目的とする。

【構成】4級アンモニウムカチオンとフッ素原子含有アニオンとからなるアンモニウム塩構造と重合性官能基を含有する単量体(A)、リチウムカチオンとフッ素原子含有アニオンとからなるリチウム塩(B)、及び高分子化合物(C)を含む組成物において、 $A/C=10/90\sim90/10$  (重量比)、 $B/A=5/95\sim80/20$  (重量比)の範囲にある組成物を重合して得られる高分子複合電解質及びそれを用いた電気化学デバイスである。



特願 2003-129589

出願人履歴情報

識別番号

[597054253]

1. 変更年月日

1999年11月17日

[変更理由]

名称変更

住所

滋賀県大津市青山5丁目2番1号

氏名

トレキオン株式会社